

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/004775

International filing date: 03 May 2005 (03.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 022 257.6
Filing date: 06 May 2004 (06.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 August 2005 (02.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 022 257.6

Anmeldetag:

06. Mai 2004

Anmelder/Inhaber:

Schott AG, 55122 Mainz/DE

(Erstanmelder: Schott Spezialglas AG,
55122 Mainz/DE)**Bezeichnung:**Thermisch hochbelastbarer Glaskeramik- oder
Glaskörper dekoriert mit einer Farbe auf der Basis
einer silikatischen Schmelz, die mit Effektpigmenten
versehen ist**IPC:**

C 03 C, C 09 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. Juni 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stenschus

P2402
04. Mai 2004
WI/ PER
20040225

Schott Spezialglas AG
Hattenbergstraße 10
55122 Mainz
Deutschland

**Thermisch hochbelastbarer Glaskeramik- oder Glaskörper
dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatischen
Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist**

**Thermisch hochbelastbarer Glaskeramik- oder Glaskörper
dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatischen
Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist**

Die Erfindung bezieht sich auf einen thermisch hochbelastbaren Glaskeramik- oder Glaskörper, dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatischen Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist.

Derartige Farben auf der Basis einer silikatischen Schmelze sind typischerweise keramische Farben mit einem Glasfluß als Basis. Diese Farben werden bei sehr hohen Temperaturen auf dem Trägerkörper gebrannt.

Indem man dieser Farbbasis Effektpigmente beimischt, werden dem mit dieser Farbe dekorierten Glaskeramik- bzw. Glaskörper neben der Farbe zusätzliche Eigenschaften (Effekte) verliehen. Typische Effektpigmente sind die Glanzpigmente, insbesondere die Metalleffektpigmente, die einen metallähnlichen Glanz erzeugen.

Glaskeramik- oder Glaskörper, die mit vorgenannten Farben, die Glanzpigmente enthalten, dekoriert sind, sind insbesondere als Glaskeramikplatten oder Platten aus vorgespanntem Spezialglas mit einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wie Borosilicatglas, die typischerweise als Kochflächen in Kochfeldern eingesetzt werden, d.h. thermisch hochbelastbar sind, ausgebildet. Aber auch beispielsweise Kaminsichtscheiben, Sichtfenster von Backöfen oder Lampenabdeckungen aus diesen Materialien, die ebenfalls thermisch stark belastet sind, werden im steigenden Maße mit vorgenannten Farben dekoriert.

Da insbesondere Kochflächen von Kochfeldern in modernen Küchen wegen ihrer Großflächigkeit auffällig sind und das stark kundenabhängige Design maßgebend beeinflussen, das auch von Land zu Land verschieden ist, werden in zahlreichen Schriften die unterschiedlichsten Dekorierungen beschrieben. Sie reichen von einfachen Mustern, z.B. als Firmenlogo und Kochzonenmarkierungen bis hin zu komplexen Vollflächen-Dekoren. Neben dem Design kommt es dabei auch insbesondere auf Kratzschutz gegen oberflächige Kratzer und Verminderung der Auffälligkeit gegenüber Verschmutzungen, z.B. Fingerabdrücken und Metallabrieb sowie von Gebrauchsspuren an. Derartige Dekore und ihre Aufbringung auf eine Glaskeramikplatte werden beispielsweise in der DE 44 26 234 C1 (= EP 0 693 464 B1) und der DE 34 33 880 C2 beschrieben. Weitere dekorierte Kochflächen zeigen die DE 197 28 881 C1 (= DE 297 11 916 U1), die DE 100 14 373 C2 und die DE 200 19 210 U1. Die beiden letzteren Schriften beschreiben auch Dekore mit Sol-Gel-basierten Farben, die Metalleffekt-, Perlglanz-oder Interferenz-Pigmente, d.h. Effektpigmente enthalten, die einen Metallikeffekt in der Farbe bewirken. Aber auch mit derartigen Pigmenten versehene glasflussbasierte, d.h. keramische Metallikfarben sind Stand der Technik.

Ein solches Perlglanzpigment auf der Basis beschichteter Glimmerplättchen ist beispielsweise unter der Marke IRIODIN® (Fa. Merck) auf dem Markt.

In bestimmten Marktsegmenten, speziell zur Anpassung an Aluminium- und Edelstahlfächen in modernen Küchen, haben derartig dekorierte Glas-/Glaskeramik-Kochflächen mit einem Metallikeffekt einen hohen Stellenwert.

Bisherige in der Praxis verwendete keramische Farben für die Dekoration von Glas- bzw. Glaskeramik-Kochflächen, Kaminsichtscheiben und anderen thermisch hochbelasteten Flachglasprodukten sind Systeme, welche ein oder mehrere Glasflüsse gemischt mit Farbpigmente(n) und ggf. Füllstoffe beinhalten. Nach dem Einbrand ergibt die Farbe eine mehr oder weniger homogene Beschichtung einer bestimmten Farbgebung. Im Falle der unter der Marke IRIODIN® bekannt gewordenen Pigmente und bei anderen Effektpigmenten wird diese Farbgebung zusätzlich durch die unterschiedliche Lichtreflexion auf den beschichteten Glimmerplättchen intensiviert, was zu den bekannten „Metallikeffekten“ keramischer Farben führt.

Nachteil der vorgenannten Farben ist es, daß die Auffälligkeit von Gebrauchsspuren, Kratzern, Metallabrieb von Kochtöpfen, etc. auf den Kochflächen etc. mehr oder weniger stark ausgeprägt ist, weil die intakten Farben der Dekorierung ein homogenes Bild für das menschliche Auge bieten. Jede Unterbrechung der Homogenität wird somit sofort registriert und als störend empfunden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, thermisch hochbelastbare Glaskeramik- oder Glaskörper mit einer solchen Farbe auf der Basis einer silikatischen Schmelze, die mit speziellen Effektpigmenten versehen ist, zu dekorieren, die eine verminderte Auffälligkeit von Gebrauchsspuren, Kratzern, Metallabrieb gegenüber den bekannten, dekorierten Glaskeramik- bzw. Glaskörpern bewirkt.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt gemäß der Erfindung dadurch, daß die silikatische Schmelze im vorgegebenen Anteil Spezial-Effektpigmente enthält, die auf dem dekorierten Glaskeramik- oder Glaskörper einen Farb-Flop-Effekt zeigen.

Durch die Verwendung bestimmter Effektpigmente, insbesondere von speziellen Interferenz- oder Perglanzpigmenten, können Farben mit einem sogenannten Farb-Flop-Effekt, auch changierender oder Flip-Flop-Effekt genannt, hergestellt werden. Farben mit solchen Pigmenten ändern den Farbton mit dem Betrachtungswinkel. Die Hauptfarbe kommt nur bei einem bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel, kräftig zur Geltung. Welche Farbtöne man aus anderen Betrachtungswinkeln sieht, hängt von einer Reihe von Faktoren, insbesondere von der Farbe des Träger-Untergrundes ab.

Durch die Verwendung solcher Farben gelingt es, die Auffälligkeit der Gebrauchsspuren, Kratzer etc. auf dem Weg zu verringern, daß man einen raffinierten Farbtonwechsel je nach Betrachtungswinkel einstellt („Farb-Flop“) und damit das menschliche Gehirn die Gebrauchsspuren nicht mehr wahrnimmt.

Für die Dekoration von Glaskeramik und Spezialgläsern, speziell für die Anwendungen Kochfläche, Kaminsichtscheiben etc. werden daher im speziellen geeignete Glasflüsse mit Farb-Flop-Spezialpigmenten gemischt. Daraus ergibt sich ein Multicolor-Effekt, der z.B. von Grün zu Grau, von Grün zu Violett oder von Gold zu Altrosa wechselt, alleine durch Änderung des Betrachtungswinkels.

Diese Effektpigmente, die einen Farb-Flop-Effekt bewirken, sind zwar an sich bekannt, es lag jedoch nicht nahe, sie in Farben mit einer silikatischen Schmelze als Basis zu verwenden, weil sie nicht branchenüblich sind und ihre Temperaturbeständigkeit gemäß Herstellerangaben nicht ausreichend für den Einsatz in derartigen Farben mit einer silikatischen Schmelze als Basis ist (stabil bis 230° C gemäß Technical Data Sheet des Herstellers vom Februar 2003 bzw. Juni 2002). Gemäß Produktinformationen vom Hersteller Merck finden

sie daher stets in organischen Matrixen Verwendung, wie z.B. im Automobilbau, in Kunststoffen, in Druckfarben und Lacken.

Es war daher nicht ohne weiteres ersichtlich, daß diese Effektpigmente zum Dekorieren von thermisch hochbelastbaren Glaskeramik- oder Glaskörpern verwendbar wären. Überraschenderweise stellte sich heraus, daß durch das Einschließen der vorgenannten Pigmente in eine silikatische Schmelze, insbesondere einen Glasfluss, wie sie üblicherweise in der Dekoration von Glaskeramiken und Spezialgläsern verwendet werden, die Temperaturstabilität derart erhöht werden kann, daß sie ein völlig neues Anwendungsgebiet erhalten.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung besteht die Farb-Flop-Farbe aus einer silikatischen Schmelze als Basis, der Effektpigmente in Form von synthetisch hergestellten planparallelen Siliziumdioxid (SiO_2)-Plättchen, die mit Metalloxiden belegt sind, in einem vorgegebenen Anteil zugesetzt sind.

Derartige Effektpigmente zeigen einen ausgeprägten Farb-Flop-Effekt.

Vorzugsweise werden dabei die entsprechenden Effektpigmente der Firma Merck, die unter der Marke Colorstream® im Handel sind, verwendet. Die hierbei verwendeten sehr dünnen und ebenen, optimal planparallelen Pigmentteilchen ermöglichen außergewöhnlich changierende Interferenzeffekte, d.h. einen Multicolor-Effekt. Selbst bei gedämpften Lichtverhältnissen kommt der Farbwechsel der Pigmente sehr gut zur Geltung. Die besondere Ästhetik ist dabei auf den weichen, fließenden Übergang der Farben zurückzuführen.

Durch unterschiedliche Beschichtungen der planparallelen SiO_2 - Colorstream®-Pigmentblättchen sind Farb-Flop-Pigmente in verschiedenen Farbtönen darstellbar, wie beispielsweise:

1. **Colorstream® Autumn Mystery**

Die Farbe wechselt hierbei von Rot über ausdrucksstarkes Gold und Bronze bis Grün.

2. **Colorstream® Viola Fantasy**

Die Farbe wechselt hierbei von einem kräftigen Lila über Silber und Grün bis Blau.

3. **Colorstream® Arctic Fire**

Die Farbe wechselt hierbei von Türkis über brillantes Silber bis zu metallischem Rot und Gold.

Vorzugsweise ist die Basis der keramischen Farbe mit den erfindungsgemäßen Farb-Flop-Pigmenten ein Glasfluss.

Vorzugsweise besitzt der Glasfluß eine Glaszusammensetzung (in Gew.-%) von:

Li_2O	0 - 5
Na_2O	0 - 5
K_2O	< 2
$\Sigma \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1 - 10
MgO	0 - 3
CaO	0 - 4
SrO	0 - 4
BaO	0 - 4
ZnO	0 - 4
B_2O_3	15 - 27
Al_2O_3	10 - 20
SiO_2	43 - 58
TiO_2	0 - 3
ZrO_2	0 - 4
Sb_2O_3	0 - 2
F	0 - 3

Diese Glaszusammensetzung des Glasflusses – im folgenden „GF1“ genannt - entspricht derjenigen nach der DE 197 21 737 C1, deren Offenbarungsinhalt durch Bezugnahme mit zum Offenbarungsumfang der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Andere, je nach Anwendung einsetzbare Glaszusammensetzungen von Glasflüssen werden in DE 198 34 801 C2, FR 2 732 960, EP 1 119 524 B1, DE 42 01 286 A1 und EP 0 460 863 B1 beschrieben.

Neben den erfindungsgemäß dem Glasfluss zugesetzten speziellen Farb-Flop-Pigmenten können optional auch übliche Füllstoffe und/oder andere konventionelle Farbpigmente, beispielsweise Farbkörper

(Spinelle) zugesetzt werden. So kommen insbesondere die Colorstream®-Effektpigmente in Kombination mit anderen Farbpigmenten, in sogenannte Stylings, erst richtig zur Geltung.

Die Dekoration erfolgt vorzugsweise durch Siebdruck, insbesondere im Fall von Glas-/Glaskeramik-Kochflächen. Dabei waren besondere Schwierigkeiten in der Fertigungstechnik zu überwinden. Insbesondere bereitete die Anpassung/das Einstellen der richtigen Viskosität sowie die Korngröße der Pigmente für die Siebdruckanwendung besondere Probleme. Der Stand der Technik konnte hierzu keine Hinweise liefern, da die in Frage kommenden Farb-Flop-Pigmente, gelöst in organischen Lösungsmitteln, typischerweise bei ihrem Auftrag gesprüht werden, wie es insbesondere bei Autolacken der Fall ist.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Dekorierung liegt typischerweise im Bereich von 1,0 – 6 µm.

Ausführungsbeispiele:

1. Glasfluss „GF1“ (nach DE 197 21 737 C) + 20 %
Effektpigmente Colorstream® T10 – 02 Arctic Fire multi color
effect pigment,angepastet mit konventionellem
Siebdruckmedium, bedruckt auf
Gläsern/Glaskeramiken, die unter nachstehenden
Markenprodukten bekannt geworden sind:
 - a) CERAN HIGHTRANS ® Kochflächen
 - b) CERAN SUPREMA ® Kochflächen
 - c) ROBAX ® Kaminsichtscheiben
 - d) CERAN ARCTIC FIRE ® Kochflächen
 - e) CERADUR ® Kochflächen

ergibt jeweils einen Farb-Flop von Grün auf Violett mit verschiedenen Farbintensitäten, je nach Hintergrundfarbe des Trägers.

2. Glasfluss „GF1“ + 20 % Effektpigmente Colorstream® F 10-00
Autumn Mystery multi color effect pigment + 3 %
Schwarzpigmente M 91884 (Heraeus),angepastet mit
Siebdruckmedium, bedruckt auf den gleichen Substraten wie im
ersten Beispiel.

Das ergibt jeweils einen Farb-Flop von Messing auf Altrosa mit verschiedenen Farbintensitäten, je nach Hintergrundfarbe des Trägers.

Bei beiden Ausführungsbeispielen ist in den Substrat-Fällen a) und b) die Farbintensität am höchsten. Im Fall c) tritt der Farb-Flop-Effekt mit verminderter Farbintensität auf einer transparenten Mattierung auf bzw. in den Fällen d) und e) auf der Hintergrundfarbe „seidenweiß“.

Patentansprüche

1. Thermisch hochbelastbarer Glaskeramik- oder Glaskörper, dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatischen Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die silikatische Schmelze im vorgegebenen Anteil Spezial-Effektpigmente enthält, die auf dem dekorierten Glaskeramik- oder Glaskörper einen Farb-Flop-Effekt zeigen.
2. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Spezial-Effektpigmente durch Pigmente in Form von synthetisch hergestellten, planparallelen Siliziumdioxid (SiO_2)-Plättchen, die mit Metalloxiden belegt sind, gebildet sind.
3. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Spezial-Effektpigmente durch Effektpigmente der Firma Merck, die unter der Marke Colorstream® multi color effect pigments im Handel sind, gebildet sind.
4. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Effektpigment ein solches mit der Handelsbezeichnung Colorstream® Autumn Mystery ist.
5. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Effektpigment ein solches mit der Handelsbezeichnung Colorstream® Viola Fantasy ist.
6. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Effektpigment ein solches mit der

Handelsbezeichnung Colorstream® Arctic Fire ist.

7. Glaskeramik- oder Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die silikatische Schmelze durch einen Glasfluß gebildet ist.
8. Glaskeramik- oder Glaskörper nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Glasfluß eine Glaszusammensetzung (in Gewicht-%) von

Li_2O	0 - 5
Na_2O	0 - 5
K_2O	< 2
$\Sigma \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1 - 10
MgO	0 - 3
CaO	0 - 4
SrO	0 - 4
BaO	0 - 4
ZnO	0 - 4
B_2O_3	15 - 27
Al_2O_3	10 - 20
SiO_2	43 - 58
TiO_2	0 - 3
ZrO_2	0 - 4
Sb_2O_3	0 - 2
F	0 - 3

aufweist.

9. Glaskeramik- oder Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der silikatischen Schmelze neben den Spezial-Effektpigmenten übliche Füllstoffe und/ oder

andere konventionelle Farbpigmente zugesetzt sind.

10. Glaskeramik- oder Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dekoration mittels Siebdruck gebildet ist.
11. Glaskeramik- oder Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Pigmentanteil der Spezial-Effektpigmente im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% liegt.
12. Glaskeramik- oder Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, ausgebildet als Kochfläche eines Kochfeldes mit der Dekoration auf der Kochflächen-Oberseite.

Zusammenfassung

Thermisch hochbelastbarer Glaskeramik- oder Glaskörper dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatreichen Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist

Die Erfindung bezieht sich auf einen thermisch hochbelastbaren Glaskeramik- oder Glaskörper, dekoriert mit einer Farbe auf der Basis einer silikatischen Schmelze, die mit Effektpigmenten versehen ist.

Um durch die Dekorierung die Schutzauffälligkeit zu verringern, sieht die Erfindung vor, daß die silikatische Schmelze im vorgegebenen Anteil Spezial-Effektpigmente enthält, die auf dem dekorierten Glaskeramik- oder Glaskörper einen Farb-Flop-Effekt zeigen. Durch den Farbtonwechsel je nach Betrachtungswinkel nimmt das menschliche Gehirn die Gebrauchsspuren praktisch nicht mehr wahr.

Vorzugsweise besteht dabei die Farb-Flop-Farbe aus einer silikatischen Schmelze als Basis, der Effektpigmente in Form von synthetisch hergestellten planparallelen Siliziumdioxid (SiO_2)-Plättchen, die mit Metalloxiden belegt sind, in einem vorgegebenen Anteil zugesetzt sind.